

JP-B-35-8095

Published date: June 29, 1960

Filing date: December 6, 1957

Application Number: Sho 32-30172

Priority: December 13, 1956 (US)

Applicant: Hoffmann-La Roche Inc.

【物件名】

刊行物 7

刊行物 7

特 許 庁

特 許 出 願 公 告

特 許 公 報

昭35-8095

34 K 4  
(23 B 2)公告 昭 35.6.28 出願 昭 32.12.6  
既先権主張 1956.12.18 (アメリカ国)

特 願 昭 32-39172

発 明 者

アメリカ合衆国ニュージャージー州ボトムン、  
ブレインズ、マウシテン、アヴェニュー 80

同

アメリカ合衆国ニュージャージー州ボトムン、  
ブレインズ、ブルヴァード 296

出 願 人

アメリカ合衆国ニュージャージー州セックス郡  
ナトレー 10 ロウシユ、パーク

代理人 弁理士

田 代 久 平

(全 8 頁)

## 水分散性カロチノイド製剤の製法

## 説明の詳細な説明

本発明は水分散性カロチノイド製剤に空気及び湿気に  
対し安定なる乾燥カロチノイド製剤の製法に係るものであ  
る。

カロチノイドは脂脂肪又は脂環状構造を有する黄色乃至  
赤色原料であつて、多数の共価炭素-炭素二重結合を含有  
している。斯かるものとしては、例えばカロチン、リコピ  
ン、ビキシン、ゼアキサンチン、クリプトキサンチン、ル  
テイン及びこれ等群のヒドロキシル含有又はカルボキ  
シール含有具のエステルを挙げることができる。カロチノ  
イドは動物界及び植物界に広く分布している。これ等原料  
は食品品に自然の外観を附与するために、食品品用色素と  
して極めて有用である。これ等原料は人工色素の代用品と  
して特に有用である。

併し乍ら、カロチノイドは容易に溶解又は分散しない  
から、従来その使用が限定された。この結晶性物質は、  
固形物質中に於ては、斑点の着色を生ずる傾向を有する。  
又液状状態中に於ては速かに析離することを予知しなければ  
ならない。多くの食用溶剤中に於けるカロチノイドの限  
定された溶解性及びこれを水性製剤中に分散し得ないこと  
のために、カロチノイド溶液の使用は、食品品着色の問題  
を今まで解決しなかつた。殊に水性基剤を添とする食品品  
例えば果汁、果汁を基とし又は果汁香味を有する飲料、凍  
結食品(アイス・クリーム)等及び水にて再びその原形に復  
還せられ、又は飲食物に初めて水にて溶解せられる乾燥食品  
例えば乾燥菓子混合物(ケーキ・ミックス)、フックンク粉、  
茶、穀粉製品及び乾燥飲料基剤例えばレモネード粉末に於  
ては、カロチノイドの水不溶性は、その色素としての使用  
を阻害する。

カロチノイドは一般に脂溶性ではあるが、その常態に於  
ける溶解度は僅少であつて、殆んど実際の価値を有してい  
ない。既用のカロチノイド、即ちβ-カロチンは、室温に  
於て植物油中に約 0.08% の溶解度を有している。室温に  
於て液状なる食用油例えば植物油中にカロチノイドを溶解  
せる過飽和溶液は、加熱せる油中にカロチノイドを溶解  
することにより製造されることができ、この溶液は不  
安定であつて、普通直ちにカロチノイドが析離し、特に冷  
却後はやうである。

本発明の目的とする所は、そのまま又は水にて処置せる  
後使用せられる着色せらるべき乾燥物質に均等なる色を附  
与する乾燥安定カロチノイド-色素製剤を製造せんとする  
にある。

本発明による水分散性カロチノイド製剤は、食用油中に  
カロチノイドを溶解せる過飽和溶液を製造し、この過飽和  
溶液を水性基剤物質中に於て乳化し、乳濁液を低知の方法に  
て乾燥微細粒子に直すことにより製造せられる。

斯くして、カロチノイドを油中に溶解せる過飽和溶液は  
安定化され、カロチノイドの結晶は阻止せられる。殊に風  
油溶液を水性コロイド中に於て乳化するように操作するの  
が適当である。次に斯くして形成せる乳濁液を低知の方法に  
て、例えば噴射乾燥により、又は噴射微細粒子の形を安定化  
する乾燥給気粉末上に微細に噴射することにより、乾燥微  
細粒子に直す。

本発明の目的に特に適するカロチノイドはカロチン、リ  
コピン、ビキシン、メチルビキシン、エチルビキシン、ル  
テイン、ゼアキサンチン及びクリプトキサンチンである。  
種々のカロチノイドの選択により、既に各種の色を得るこ  
とができる。次に適当なる濃度及び混合により、黄色乃至  
赤色の範囲に於ける殆んど殆ど全ての色調が生成せられる。  
例えばβ-カロチンは成熟せるオレンジ色よりパターの金  
黄色の間の範囲に於けるオレンジ色乃至黄色を附与する。  
カロチノイド類はβ-カロチンは、1個以上の異性形に存  
在し、このために色素の選択は更に多種多様である。

食用油としては、室温又は僅かにそれより高い温度(即ち  
20℃ と 40℃ との間に於て液状であり、且カロチノイドが  
加温に於て即ち 100℃ と 190℃ との間に於て良好に溶解す  
るようなものを使用するのが最も適当である。例に植物油  
例えば椰子油、胡麻油、花生油、玉蜀黍油、綿実油又は  
大豆油を使用するのが適当である。これ等植物油の中、椰  
子油が特に適当である。他の適当なる油又は脂肪は豚油及  
びバター脂である。一般にカロチノイドは加熱油中に  
約 20% まで溶解せられる。併し乍ら、この溶解度は僅  
かのカロチノイドに對し変化する。例えばカロチンの 18%  
溶液まで製造されることができ、7-17% 溶液が最適  
の結果を生ずる。

熱、空気及び湿気の影響に對しなお安定ならしめるため

【添付書類】

3 164

(2)

特 公 昭55-8086

に、色素製剤が保存剤及び酸化防止剤例えばブチル置換ヒドロキシトルオール、ブチル置換ヒドロキシアニソール、没食子酸プロピル、トコフェロール又はバシメチン酸アスコルビルを含有するものが適に相当である。これ等物質を油相に添加するのが好に選出である。

カオチノイド油-油-溶液の安定化及び固定化のために乳濁液の連続的相として使用せられる水溶性又はゲル化性カオチノイド中の、例えばゼラチン、ペクチン、アラビガム及びポリビニルピロリドが挙げられる。ゼラチン様物質に、機械的影響に対する最終生成物の抵抗を高める酸化剤を添加するのが有利である。適当なる酸化剤は例えば糖及び糖アルコール、例えば蔗糖、葡萄糖、ソルビト、マンニト及び糖化糖である。特にゼラチンと糖との混合物が適当である。

本発明により得られるカオチノイド製剤は、結晶、斑点形成又はカオチノイド原料の析出を起すことなく、乾燥生成物及び水性製剤中に容易に分布せられることができる。これ等カオチノイド製剤は、水にて再び処理せられるか、又は使用前に初めて完成品製することと必要とする乾燥食品製剤例えば乾燥菓子混合物(ケーキミックス)、フーズ、デザート、飲料製品及び乾燥飲料製剤例えばレモン粉末用色素として使用せられる。例えば黄色カオチノイド製剤を均等に分布添加する時は、ケーキミックスを金黃色に着色する。斯くしての金黃色は製粉製造操作及び菓子錠上操作等によって保持される。同様に、本発明により得られるカオチノイド製剤は、液状高濃度を造する食品製剤例えば果汁、果汁を造する飲料又は果汁含有する飲料及び凍結食品(アイスクリーム)の着色をも可能ならしめる。この場合には、乾燥色素製剤は水性液体中に分散される。新規なるカオチノイド製剤は製菓工業及び化粧品工業に於ても使用せられることができる。

本発明によりカオチノイド製剤の製造を更に良く説明するために、次に実施例の記載により一実施方法を記述する。水溶性ゼラチン溶液を約60-100℃に加熱する。この溶液はゼラチン約60%を含有する。

これは別に、カオチンの結晶を食用植物油例えば椰子油中に溶解することによりカオチンの飽和溶液を製造する。この操作は大体100-160℃に於て、後に135-145℃に於て行われる。カオチンと不溶性雰囲気中に、例えば蜜露又は二酸化炭素の下にて添加するのが適当である。カオチン約1-18%が油相中に溶解せられることができる。次に植物油-油-溶液を速かに温ゼラチン水溶液中に乳化する。油溶液1重量部及びゼラチン溶液約1-6重量部を均等に混合する。カオチン油-油-溶液が乳化するや否や、乳濁液に温ゼラチン水溶液(例えば約60%)を添加する。ゼラチンと糖との割合は強々酸化することができるが、カオチン油のゼラチン濃度に対する割合(乾燥物質に對し計算した)は大体1-2に約1-12の範囲に止まらなければならない。次に完成乳濁液を噴射に適する粘度まで濃縮する。即ち乾燥物質の含量を約20-40%とする。

次にカオチン含有乳濁液を乾燥機薄片に要する。このことは、乳濁液を例えば回転噴射頭部より噴射せしめること

により乾燥薄片に分布せしめ、各薄片を乾燥粉末室中に回収せしめることにより行われる。その薄片は、互に接触しめると最早結合しないようにするために、充分に形が安定するまで互に分離して止まる。乳濁液薄片が噴射せられる捕集粉末は濃液又は化学的に変形せられた濃液、即ち冷水中に殆ど不溶性であつて、水中にて化学的に物理的に不変であつて、自由に流動し且水に耐し或る程度の吸着能力又は吸収能力を有するものより成るものが適当である。捕集粉末が8%以下の湿度を有することは重要なことであつて、この湿度は市販の濃液又は化学的に変形せられた濃液を乾燥することにより得られることができる。優れた捕集粉末は米国特許第2613206号明細書に記載されているような濃液エステルである。その市販品は商標名「ドライフール」の下に入手でき、米国ニューヨーク州ニューヨークのナショナル、スターチ、プロダクト、インコーポレイテッドにより販賣されている。乳濁液の噴射薄片は捕集粉末中に真珠線小片の形にて固化し、次に捕集粉末より分離せられることができる。カオチンの真珠線小片は、必要に於て乾燥中に加熱することにより更に乾燥せられることができる。更に前述の乳濁液は、噴射乾燥によつても、本発明による色素製剤に変せられることができる。この目的のために、乳濁液を例えばノツプルを用い70-90℃の温度が支配している室中に、極めて微細の薄片又は霜に噴射せしめる。次に薄片は加熱せる室中を落下し、固形となる。次に生成物は室の底部より細粉として取り出されることができ。

## 例 1

ブチル置換ヒドロキシトルオール1.20g及びブチル置換ヒドロキシアニソール0.12gを椰子油88.0g中に溶解する。油溶液を蜜露雰囲気の下にて140-145℃に於て加熱する。シス-β-コロン7.0gをこの油溶液中に溶解する。溶液を拌攪し、約2分間145℃に保持し、次に70-75℃に冷却する。油溶液を87-75℃の温度範囲に保持せられる50%ゼラチン水溶液100g中に乳化する。この乳濁液に乾燥260.0gを60%水溶液の形にて添加し、混合物を更に短時間攪拌する。次に噴射粘度に達するまで水を添加する。

乳濁液を回転噴射ノツプルを通して密閉室中に噴射せしめる。重力により噴射ノツプル中を流れる乳濁液は、斯くして微細なる薄片に要せられ、これは室の底部にて「ドライフール」(濃粉様捕集粉末)の運動層中に落下する。「ドレイフール」中に捕集せられる噴射薄片は、一夜そこにして、次に篩分に依り捕集粉末より分離せられる。次に帯赤色噴射薄片は、更に乾燥炉中に於て露露空気に一夜60℃に於て乾燥せられる。

椰子油の代りに同量の豚脂又はバター脂を使用して、前述の方法を反復する。斯くしてカオチンを含有する乾燥噴射薄片が前述のようにして得られる。

本発明によつて得られる製剤は次のようにして使用せられることができる。

椰子油を以て製造せるカオチン0.8gを含有する色素製剤を、攪拌しつゝ、市販のレモン飲料1に添加する時

(3)

特 公 昭55-8095

は、これはオレンジ色となる。この飲料に従来のようにしてバステール法を施し、貯蔵罐中に入れる。罐を再開するに、果実飲料はなお同一のオレンジ黄色及び同一のカロチン含量を有する。

椰子油を用いて製造せるカロチン135mgを含有する色素製剤を普通市販の白色乾燥菓子混合物(ケーキミックス)257.2gと混合する。混合物を攪拌し、常法により捏粉となし、次にこれを焼上げる。均等なる金黃色は焼上げ行程中保持せられ、完成ケーキも同一の色を示す。

例 2

ブチル置換ヒドロキシトルオール0.85g及びブチル置換ヒドロキシアニソール0.085gを椰子油70g中に溶解し、溶液を140℃にて加熱する。次にこの溶液の中に、シス-β-カロチン6.2gを攪拌しつつ且二酸化炭素雰囲気の下にて直温に冷却する。カロチン油-油-溶液を乳鉢にてアラビアゴム300gと充分に混合する。水150c.c.を、乳濁液が形成するまで徐々に混練しつつ添加する。次に更に水550c.c.を添加し、混合物を高圧破砕用ミキサー中にて充分に混練する。

次に完成乳濁液を狭いボーエンス式噴射乾燥器(噴射室温度77~88℃)中に噴射せしめ、その際の吸入量は毎分20~25c.c.である。噴射乾燥室の底部に集められた物質は微細なるオレンジ色粉末である。

例 3

ブチル置換ヒドロキシトルオール1.2g及びブチル置換ヒドロキシアニソール0.12gを椰子油93g中に溶解し、溶液を140~150℃にて加熱する。メチルビキシン(ノルビキシンのジメチルエステル)7gを攪拌しつつ且二酸化炭素雰囲気の下にて添加し、その際温度を約8分間140℃に保持する。次に油溶液を約100~110℃に冷却し、50%ゼラチン水溶液225g中にて乳化する。乳化が終了せる時、蔗糖112.5gを50%水溶液の形にて添加し、更に乳化する。噴射粘度を水の添加により調節し、次にこの物質を例1に記

載したようなドライフロアの運動圏中に噴射せしめる。

例 4

リコピンを含有する色素製剤を例1に於けるようにして製造するが、その原次の添加物を使用する。リコピン7g、ブチル置換ヒドロキシトルオール1.2g、ブチル置換ヒドロキシアニソール0.12g、椰子油93g、50%ゼラチン水溶液300g及び50%水溶液の形に於ける蔗糖150g。

特 許 請 求 の 範 囲

本文所載の目的に於て本文に詳説せる如く、食用油中にカロチノイドを溶解せる過飽和溶液を製造し、これを水性膠状物質中にて乳化し、乳濁液を既知の方法にて乾燥微細片に凍することを特徴とする水分散性カロチノイド製剤の製法。

附 記

- 1 カロチノイド1~20%を油中に溶解し、乳濁液の製造に於て、カロチノイド油-油溶液1重量部に対し水性膠状物質1~8重量部が当るように操作する特許請求の範囲記載の方法。
- 2 食用油として植物油を使用し、水溶性膠状物質としてゼラチン及び糖を使用する特許請求の範囲及び附記1記載の方法。
- 3 ゼラチン含有及び糖含有乳濁液を微細薄片にて噴射せしめ、これを固化及び乾燥するために乾燥機中にて乾燥せしめる特許請求の範囲及び附記1、2記載の方法。
- 4 カロチノイドとしてカロチンを使用する特許請求の範囲及び附記1~3記載の方法。
- 5 カロチノイドとしてリコピンを使用する特許請求の範囲及び附記1~3記載の方法。
- 6 カロチノイドとしてビキシンを使用する特許請求の範囲及び附記1~3記載の方法。
- 7 カロチノイドとしてメルビキシンを使用する特許請求の範囲及び附記1~3記載の方法。